

**SEPARATION OF ORGANIC AND INORGANIC COMPOUNDS IN
SOLID WASTE OBTAINED FROM BIODIESEL PRODUCTION PROCESS**

Nachawon Prasongtham

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
Case Western Reserve University, and Institut Français du Pétrole
2015

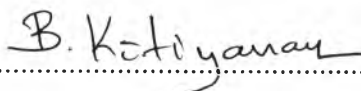
Thesis Title: Separation of Organic and Inorganic Compounds in Solid Waste Obtained from Biodiesel Production Process
By: Nachawon Prasongtham
Program: Petroleum Technology
Thesis Advisor: Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan

Accepted by The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Master of Science.



..... College Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

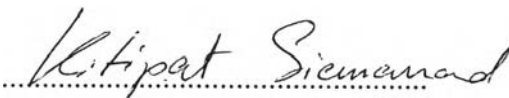
Thesis Committee:



.....
(Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan)



.....
(Dr. Tanate Danuthai)



.....
(Asst. Prof. Kitipat Siemanond)

ABSTRACT

ID:5673014063 Petroleum Technology Program

Nachawon Prasongtham: Separation of Organic and Inorganic Compounds in Solid Waste Obtained from Biodiesel Production Process.

Thesis Advisor: Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan 93 pp.

Keywords: Biodiesel solid waste treatment/ Combustion/ Extraction/ Precipitation

In biodiesel production, typical homogeneous catalyst for transesterification of vegetable oil are basic solutions, such as KOH, NaOH or NaOCH₃. After the reaction, the remaining catalyst in the product must be neutralized by acid, for example H₂SO₄. As a result, the solid salt is then obtained. During separation, this solid waste also carries some free fatty acid, unreacted triglycerides and possibly glycerol with it. Therefore, the solid waste can have both inorganic and organic compounds. To minimize amount of this solid waste, several methods are proposed. The first approach is the elimination of organic part by combustion, resulting in higher purity of inorganic salt. The second approach is the extraction and precipitation. Both approaches are focused in this study. The organic part is combusted in electrical furnace at different temperature and varying time. The result shows that organic part is successfully removed by thermal combustion at temperature above 700°C with time longer than 20 minutes, with 91-93% of sample recovery. For extraction and precipitation, 6.85 g of inorganic salt can dissolved in 50 ml water and then alcohol (e.g. methanol and ethanol) is used to precipitate the inorganic salt from extractant. It is found that, methanol can precipitate salt higher than ethanol at same ratio and can extract maximum amount of salt at water : alcohol ratio 5:4. For EtOH and recycled EtOH were 5:5 and 5:7 respectively. For economic evaluation, it is found that the product price for combustion which is 5.55 bath/kg-K₂SO₄ is cheaper than extraction and precipitation which is 6.30 bath/kg-K₂SO₄, both product price are estimated in minimum conditions. Thus the payback period of combustion is shorter than extraction and precipitation.

บทคัดย่อ

ณชวร ประสงค์ธรรม : การคัดแยกสารประกอบอินทรีย์และสารประกอบอนินทรีย์ในของเสียที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล (Separation of Organic and Inorganic Compounds in Solid Waste Obtained from Biodiesel Production Process) ผศ. ดร. บุญยรัชต์ กิตยานันท์ 93 หน้า

ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ในกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของน้ำมันพืชหรือแอลกอฮอล์ได้แก่ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ โซเดียมไฮดรอกไซด์ หรือ โซเดียมเมทอกไซด์ หลังจากปฏิกิริยาเกิดขึ้นเสร็จแล้ว ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหลือจากปฏิกิริยาจะต้องถูกทำให้เป็นกลางโดยใช้กรดซัลฟิวริก สิ่งได้ก็คือเกลือที่เกิดจากกระบวนการทำให้เป็นกลางโดยทั่วไปแล้วของเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลประกอบไปด้วยกรดไขมันอิสระ ไตรกลีเซอไรด์ที่ไม่ได้ทำปฏิกิริยา และกลีเซอรอล ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าของเสียเหล่านี้ประกอบไปด้วยสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ เพื่อที่จะจำกัดปริมาณของเสียให้อยู่ในปริมาณน้อยที่สุดจึงได้มีการทำการทดลองขึ้น โดยวิธีแรกคือการกำจัดสารอินทรีย์ในของเสียโดยใช้การเผา เพื่อให้เกลือในของเสียมีความบริสุทธิ์มากขึ้น ของเสียจะถูกเผาในเตาเผาไฟฟ้าที่อุณหภูมิมากกว่า 700°C เป็นเวลา 20 นาทีหรือมากกว่าเพื่อจำกัดสารอินทรีย์ออกไป ผลที่ได้คือน้ำหนักสารตัวอย่างเหลืออยู่ประมาณ 91-93% ของน้ำหนักสารตัวอย่างก่อนทำการเผา วิธีที่สองคือการแยกเกลือออกจากของสารละลายตัวอย่างโดยใช้แอลกอฮอล์ในการตกตะกอน เกลืออนินทรีย์จำนวน 6.85 กรัม สามารถละลายได้ในน้ำ 50 มิลลิลิตร จากนั้นแอลกอฮอล์ (เมทานอลและเอทานอล) ถูกใส่เข้าไปในสารละลายเพื่อทำการตกตะกอนเกลืออนินทรีย์ที่ละลายอยู่ในสารละลาย จากการทดลองพบว่าเมทานอลมีความสามารถในการตกตะกอนเกลือได้มากกว่าเอทานอลเมื่อเทียบจากอัตราส่วนปริมาตรน้ำต่อแอลกอฮอล์ที่อัตราส่วนเดียวกัน นอกจากนี้เมทานอลสามารถตกตะกอนเกลือได้ปริมาณมากที่สุดที่อัตราส่วนน้ำต่อแอลกอฮอล์ 5:4 เอทานอลสามารถตกตะกอนได้ดีที่สุดที่อัตราส่วน 5:5 และเอทานอลที่ถูกนำกลับมาทำการทดลองใหม่ด้วยการกลั่นสามารถตกตะกอนได้ดีที่สุดที่อัตราส่วน 5:7 ในส่วนของการประเมินผลในทางเศรษฐศาสตร์พบว่าต้นทุนการผลิตของกระบวนการเผาอยู่ที่ 5.55 บาทต่อกิโลกรัมโพแทสเซียมซัลเฟต ซึ่งถูกกว่าต้นทุนการผลิตของการตกตะกอนด้วยเกลือที่มีต้นทุนอยู่ที่ 6.16 บาทต่อกิโลกรัมโพแทสเซียมซัลเฟต โดยที่ต้นทุนการผลิตทั้งจากทั้งสองกระบวนการนี้คำนวณโดยใช้เงื่อนไขราคาต่ำที่สุด ดังนั้นกระบวนการเผาจะสามารถคืนทุนเร็วกว่ากระบวนการการแยกด้วยเกลือ

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis work is funded by The Thai Oleochemicals. First of all, I would like to thank The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, Thailand, for giving me an opportunity to study in this honourable institute.

I would like to express my sincere gratitude to my advisor, Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan, for his invaluable guidance, understanding, and constant encouragement throughout the course of this research.

I would like to express special thanks to Asst. Prof. Kitipat Siemanond and Dr. Tanate Danuthai for kindly serving as my thesis committees. Their sincere suggestions and comments are definitely imperative for accomplishing my thesis.

I would like to take this opportunity to thank and give an appreciation to thanks to all members and staffs of The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, for all their kind assistance and cooperation.

I would like to extend my thanks to all my graduate friends for their friendly cheerfulness and encouragement.

Finally, I really would like to express my sincere gratitude to my parents and my family for their support, love, understanding, and cheering.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	xi
List of Figures	xii
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
II LITERATURE REVIEW	2
2.1 Biodiesel	2
2.2 Production of Biodiesel	3
2.2.1 Alkali-catalyzed System	5
2.2.2 Acid-catalyzed System	6
2.3 Biodiesel Waste	6
2.3.1 Glycerol	6
2.3.2 Unused Catalyst	7
2.3.3 Wastewater	8
2.4 Separation of Organic and Inorganic Compounds	8
2.4.1 Combustion	8
2.4.2 Evaporation and Crystallization	10
2.4.3 Extraction and Alcohol Precipitation	12
2.5 Economic Evaluation	13
2.5.1 Comparison of Different Processes	15
2.5.2 Estimation of Capital Investment	16
2.5.3 Estimation of Total Product Cost	23

CHAPTER	PAGE	
III	EXPERIMENTAL	31
3.1	Materials	31
3.1.1	Industrial Solid Waste	31
3.1.2	Methanol (Conc. 99.9 %)	31
3.1.3	Ethanol (Conc. 99.9 %)	31
3.1.4	Potassium Sulfate (K_2SO_4)	31
3.1.5	Potassium Hydrogen Sulfate ($KHSO_3$)	31
3.2	Equipment	31
3.2.1	Evaporator (Model : Bushi Rotavapor R-3)	31
3.2.2	Vacuum Pump (Model : Bushi V-850)	31
3.2.3	Furnace (Model : YJG 220V 6kW)	31
3.2.4	TGA (Model : TA Q-50)	31
3.2.5	X-Ray Diffraction (XRD) (Model : Smartlab)	31
3.2.6	X-Ray Fluorescence (XRF) (Model : AXIOS PW4480)	31
3.3	Methodology	32
3.3.1	Waste Composition Analysis	32
3.3.2	Experiment Method	32
3.3.3	Characterization of Treated Sample	32
3.3.4	Process Flow Diagram	36
3.3.5	Economic Evaluation	37
IV	RESULTS AND DISCUSSION	40
4.1	Waste Composition Analysis	40
4.1.1	TGA Analysis	40
4.2	Combustion of Solid Waste Sample	40
4.2.1	Effect of Furnace Temperature	40
4.3	Extraction and Precipitation of Solid Waste Sample	42
4.3.1	Percent Weight Recovery of Precipitated Salt	42
4.4	Characterization of Treated Sample	43

CHAPTER	PAGE
4.4.1 XRF Analysis	43
4.4.2 XRD Analysis	43
4.4.3 AA Analysis	45
4.5 Economic Evaluation	45
4.5.1 Combustion Process	45
4.5.2 Extraction and Precipitation Process	48
V CONCLUSION	57
REFERENCES	58
APPENDICES	60
Appendix A Results From Analysis Methods	60
Appendix B Percent Weight Recovery Calculation	69
Appendix C Precipitated Salt Calculation	70
Appendix D Instrument Cost Estimation	71
Appendix E Industrial Utility Cost	79
Appendix F Estimating Equipment Costs by Scaling	82
Appendix G Heat Duty for Rotary Kiln Calculation	85
Appendix H Screw Conveyor with Water Jacket Size Calculation	86
Appendix I Sodium Hydroxide and Water for Wet Scrubber Calculation	87
Appendix J Feed and Water Flowrate Required for Extraction and Precipitation Calculation	88
Appendix K Storage Capacity Calculation	89
Appendix L Product Price Calculation	91
Appendix M Payback Period Calculation	92

CHAPTER

PAGE

CURRICULUM VITAE

93

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
2.1	Fly*ash elemental analyses (%wt) 9
2.2	Breakdown of fixed capital investment items for a chemical process 18
2.3	Estimation of capital investment costs 23
2.4	Cost involved in total product cost for a typical chemical process plant 23
2.5	Estimation of total product cost 30
3.1	Assumed expenses in total capital investment 37
3.2	Assumed expenses in total production cost 38
4.1	Weight recovery of sample in each temperature 41
4.2	Percent recovery for extraction and precipitation 42
4.3	XRF result from treated sample 43
4.4	Total capital investment for combustion process 46
4.5	Purchased equipment cost for combustion process 47
4.6	Total production costs for combustion process 48
4.7	Utility cost for combustion process 50
4.8	Total capital investment for extraction and precipitation process 51
4.9	Purchased equipment costs for extraction and precipitation process 53
4.10	Total production costs for extraction and precipitation process 54
4.11	Utility cost for combustion process 55
4.12	Total investment cost and total production cost between two processes 56
4.13	Payback period between two processes at different sale price 56

TABLE		PAGE
A1	Water content of waste solid samples	60
A2	XRF results from treated sample	61
B1	Result of treated sample from combustion	69
C1	Result from extraction and precipitation	70
E1	Rates for various industrial utilities	79
E2	Costs for selected industrial chemicals	80
F1	Typical exponents for equipment cost vs. capacity	84
K1	Storage capacity of each utilities for combustion process	89
K2	Storage capacity of each utilities for extraction and precipitation process	90

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Basic transesterification reaction with methanol.	3
2.2 Basic transesterification reaction with ethanol.	4
2.3 Basic biodiesel production process.	4
2.4 Structure of glycerol contains three carbon atoms.	7
2.5 Boiling point vs vapor pressure for water as a function of vapor pressure(mmHg) and temperature(°C).	10
2.6 Essential parts of laboratory rotary evaporator.	11
2.7 Absolute force of attraction between two opposing ions in either alcohol or isopropapnol-aqueous solvent.	12
3.1 Standard and sample preparation for Atomic Adsorption analysis.	35
3.2 Process flow diagram of experiment.	36
4.1 TGA analysis of solid waste sample.	40
4.2 Photograph of solid waste samples after treated in furnace at different temperature.	41
4.3 XRD analysis results from treatment in combustion. The bottom line showed the reference K_2SO_4 compare to other lines which these lines are the sample from treatment in various temperatures.	44
4.4 XRD Result from Precipitation by using alcohol (ratio = 5:3). The bottom line is referenced K_2SO_4 and top line is the sample from extraction and precipitation.	44
4.5 Process flow diagram of combustion.	49
4.6 Process flow diagram of extraction and precipitation	52
A1 XRD result of pure K_2SO_4 .	62
A2 XRD result of treated sample (600 °C / 20 mins).	63

FIGURE		PAGE
A3	XRD result of treated sample (680 °C / 20 mins).	64
A4	XRD result of treated sample (700 °C / 20 mins).	65
A5	XRD result of treated sample (800 °C / 20 mins).	66
A6	XRD result of treated sample (900 °C / 20 mins).	67
A7	XRD result of treated sample (EtOH, ratio 5:3).	68
D1	Cost of process furnaces. box type with horizontal radiant tubes.	71
D2	Cost of wet dust collector.	72
D3	Operating labor requirements for chemical process industries.	73
D4	Cost of mixing, storage, and pressure tanks. Price for the mixing tank includes the cost of driving unit.	74
D5	Cost of large-volume carbon-steel storage tank.	75
D6	Purchased equipment costs for pneumatic solids-conveying equipment (Drives are included).	76
D7	Purchased equipment cost for dryer.	77
D8	Cost for Centrifugal separator (Scroll-conveyor sediment separator).	78